Beiträge

zur

Synthese von Indenderivaten.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Facultät

der Kgl. Friedrich-Alexander-Universität in Erlangen

vorgelegt von

Richard Zsigmondy

aus Wien.

München.

Buchdruckerei von J. Fuller, München, Hundskugel 3.

1890.

Beiträge

zur

Synthese von Indenderivaten.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Facultät

der Kgl. Friedrich-Alexander-Universität in Erlangen

vorgelegt von

Richard Zsigmondy

aus Wien.

München.

Buchdruckerei von J. Fuller, München, Hundskugel 3.

1890.

Die vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der kgl. technischen Hochschule zu München ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. W. v. MILLER, für das stets bezeugte Wohlwollen und die mir ertheilten werthvollen Rathschläge meinen wärmsten Dank auszusprechen.

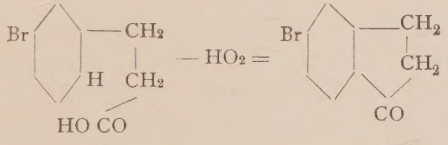
Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545817_0139

Die Indenderivate, deren hypothetischer Stammkohlenwasserstoff, das Inden oder Indonaphten, entstanden gedacht werden kann durch Verschmelzung eines fünfgliedrigen Kohlenstoffringes mit dem sechsgliedrigen Benzolringe, sind nicht nur interessant in Folge ihrer eigenthümlichen Structur, durch welche sie einerseits dem Indol, andererseits dem Naphtalin an die Seite gestellt werden, sondern auch durch die mannigfache Art ihrer Entstehung. Als typische Bildungsweisen mögen hier die folgenden genannt werden:

1. Indenbildung unter Ringschliessung bei gleichzeitiger Wasserabspaltung analog der Bildung von α-Naphtol aus Isophenylcrotonsäure.

Hierher gehört die Synthese des ältesten Indenderivates des Bromhydrindons von GÖRING, welches durch Behandlung von Bromhydrozimmtsäure mit concentrirter Schwefelsäure erhalten wurde:



Die Constitution dieses Körpers wurde erst zwölf Jahre später von W. v. MILLER und G. ROHDE richtig gedeutet[1]). — In ähnlicher Weise entstehen die Indenkörper, welche v. MILLER und KINKELIN[2]) beschrieben haben, ferner eine Reihe von Jndenderivaten von ROSER[3]).

2. Verbindung der Methylengruppen des o-Xylylens durch ein drittes Kohlenstoffatom.

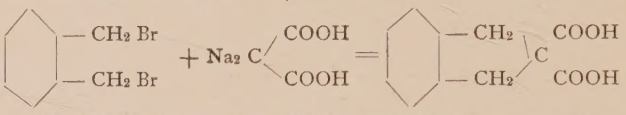
---

[1]) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **22** 1831.

[2]) daselbst **19** 1249 und 1520.

[3]) Ann. Chem. Pharm. **247** 129 bis 166.

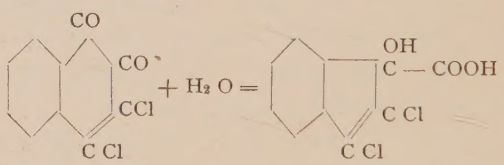
Als Repräsentant dieser Synthese ist die Bildung der Hydrindendicarbonsäure durch Einwirkung von o-Xylylenbromid auf Natriummalonsäureester[1]) zu nennen:



3. Die Eliminirung eines Kohlenstoffatomes aus dem einen Sechsringe bei Naphtalinderivaten.

Auf diesem Wege hat ZINKE[2]) Derivate des Indens dargestellt.

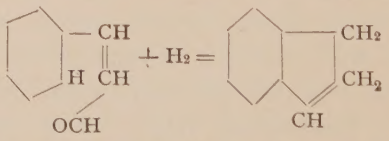
Als Beispiel möge die Umwandlung des Dichlor-β-naphtochinons angeführt werden:



4. Die Bildung von Hydrindon durch Abspaltung von CO_2 unter gleichzeitiger Ringschliessung, z. B. aus o-Cyanbenzylessigester. (Vgl. GABRIEL u. HAUSMANN, Ber. **22**, 2017.)

5. Die Synthesen von Indenkörpern aus Phtalsäureestern nach W. WISLICENUS.[3])

Besonderes Interesse bot die von W. v. MILLER und KINKELIN[4]) entdeckte Bildung von Indenabkömmlingen aus Aldehyden der Zimmtsäurereihe durch Reduction, da dieselbe zu der Hoffnung Veranlassung gab, mit ihrer Hilfe zum Stammkohlenwasserstoffe, zum Inden selbst zu gelangen:



Die weitere Verfolgung dieses Gegenstandes hatte aber eine Beschränkung der Anwendbarkeit dieser Reaction inso-

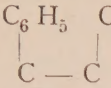
---

[1]) v. BAYER u. PERKIN. Berichte d. d. ch. Ges. **20** 1574.

[2]) Berichte d. d. chem. Ges. **19**, 2493 u. **20**, 1265 etc.

[3]) Ann. Chem. Pharm. **246**, 347.

[4]) Berichte d. deutschen chem. Ges. 19, 1249 u. 1520.

ferne ergeben, als erkannt wurde, dass Aldehyde von der allgemeinen Form  nur dann für die Indenbildung geeignet sind, wenn sie gleichzeitig eine Seitenkette in der α-Stellung zur Aldehydgruppe enthalten, gesättigt sind oder beim Condensationsverfahren gesättigt werden und endlich im Benzolkern in der Metastellung einen Substituenten von bestimmtem Charakter enthalten.

Es hatte sich ergeben, dass m-Nitro-α-methylzimmtaldehyd, m-Amido-α-methylzimmtaldehyd und Homologe bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure wohl zur Indenbildung befähigt seien, nicht aber solche Isomere, welche die Nitrogruppe in der Ortho- oder Parastellung enthielten, oder bei welchen dieselbe ganz fehlte.

Nachdem man diese Thatsachen erkannt hatte, trat die Frage in den Vordergrund, ob nicht andere Substituenten in der Metastellung in ähnlicher Weise wirken. Es war zu erwarten, dass Halogenatome an Stelle der Nitro- oder Amidogruppe bei der Reduction die Ringschliessung ebenfalls begünstigen würden.

Von diesem Gesichtspunkte ausgehend und in der Hoffnung, die Zahl der Indenderivate zu vermehren und damit die Kenntniss ihrer Eigenschaften zu fördern, unternahm ich es, den m-Chlor-α-methylzimmtaldehyd darzustellen und denselben einer Reihe von Reductionsversuchen zu unterwerfen.

Wider Erwarten hatte sich dabei ergeben, dass bei der Reduction, wie in der Folge gezeigt werden soll, nicht Chlormethylinden, sondern nur m-Chlor-α-methylzimmtalkohol neben einer bedeutenden Harzmenge entsteht.

Darstellung von m-Chlorbenzaldehyd.

Da über die Darstellung und die Eigenschaften von Chlorbenzaldehyd, meinem Ausgangsproducte für die Herstellung von m-Chlor-α-methylzimmtaldehyd, in der Literatur nur wenig zu finden ist, so will ich meine Beobachtungen darüber hier mittheilen.

m-Nitrobenzaldehyd wurde zunächst durch Behandlung

mit Zinnchlorür und Salzsäure in m-Amidobenzaldehyd übergeführt, dieser in der Kälte diazotirt, und der entstandene Diazobenzaldehyd in eine heisse Lösung von Kupferchlorür in Salzsäure eingetragen. (Vergl. Deutsches Reichspatent Nr. 31 842, Ber. **18** c, 395.) Auf diese Weise wurden 38 bis 40 pCt. des Nitrobenzaldehyds an Chlorbenzaldehyd gewonnen.

Weitaus schneller kam ich durch folgende Modification des eben angeführten Verfahrens zum Ziele:

100 gr. m-Nitrobenzaldehyd wurden in 600 gr. concentrirter Salzsäure vertheilt und in die Mischung allmälig 450 gr. krystallisirtes Zinnchlorür unter Umschwenken eingetragen. Die Mischung erwärmt sich bedeutend und bald ist alles zu einer dunkelrothbraunen Flüssigkeit gelöst. Zu dieser Lösung von m-Amidobenzaldehydchlorhydrat wurde eine Lösung von 50 gr. $Cu_2 Cl_2$ in 500 gr. conc. HCl gebracht und das Ganze auf etwa 80° C. erwärmt. Die heisse Lösung wird nun unter Anwendung von 47 gr. $Na NO_2$ diazotirt. Unter Aufbrausen entweicht der Stickstoff; nebenher kann man auch das Auftreten von salpetriger Säure beobachten.

Der gebildete Chlorbenzaldehyd wird sofort mit Wasserdampf abdestillirt; er condensirt sich in Form von farblosen bis hellgelben Oeltröpfchen. Von Wichtigkeit ist es, will man auf gute Ausbeute rechnen, den mit Harz gemengten Retortenrückstand nochmals mit 20 bis 30 gr. Nitrit zu diazotiren; es bildet sich dann noch eine beträchtliche Menge von m-Chlorbenzaldehyd. Ich fand dieses Verfahren des zweimaligen Diazotirens vortheilhaft, man erhält bessere Ausbeuten, als wenn man gleich Anfangs mehr als die berechnete Menge Nitrit zusetzt. Auf diese Weise lassen sich leicht 200 gr. Nitrobenzaldehyd im Verlaufe eines Vormittags diazotiren und in Chlorbenzaldehyd verwandeln; die Ausbeute beträgt 55 bis 60 pCt. der theoretischen.

Das Wasserdampfdestillat ist fast chemisch rein; es geht nach dem Trocknen zwischen 208—210° C. (uncorr.) über, und zwar als farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit. Die Neigung, sich zu oxydiren, ist beträchtlich: eine geringe Menge davon in einer flachen Schale stehen gelassen, ver-

wandelt sich schon nach wenigen Stunden in ein Gewirre von kleinen Kryställchen, die nach einmaligem Umkrystallisiren bereits den richtigen Schmelzpunkt der Clorbenzoësäure (151° C.) zeigen.

In 0·5187 gr. des farblosen Destillats wurde das Chlor nach Zersetzung der Substanz mit glühendem Aetzkalk als Chlorsilber gewichtsanalytisch bestimmt. Ich erhielt 0·5316 gr. Ag Cl.

	Berechnet für $C_7 H_5 OCl$	gefunden
Cl	25·28 pCt.	25·42 pCt.

Die Phenylhydrazinverbindung des Aldehydes krystallisirt in weissen, spiessigen, strahlenförmig gruppirten, ziemlich lichtbeständigen Nadeln, die ohne Vergrösserung das Aussehen seidenglänzender Federchen besitzen. Mehrmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, zeigen sie den Schmelzpunkt 131° C.; sie schmelzen unter Rothfärbung und Zersetzung.

0·1427 gr. Substanz gaben 15·9 CC N bei 21·5° C. und 723 mm. Barometerstand.

	Berechnet für $C_{13} H_{11} N_2 Cl$	gefunden
N	12·12 pCt.	12·07 pCt.

0·1964 gr. Substanz gaben 0·1241 gr. Ag Cl

Cl	15·38 pCt.	15·64 pCt.

Darstellung und Eigenschaften des m-Chlor-α-methylzimmtaldehydes.

Die Condensation von m-Chlorbenzaldehyd mit Propionaldehyd verläuft ganz glatt, beinahe quantitativ.

200 gr. Chlorbenzaldehyd werden in einer Mischung von 7·5 Lt. Wasser und 3·7 Lt. Alkohol durch Umschwenken vertheilt. Unmittelbar nach dem Zusatze von 80 gr. Propionaldehyd werden 140 gr. einer 10procentigen Natronlauge hinzugefügt, worauf man die ganze Mischung heftig durcheinanderschüttelt. Nach wenigen Secunden tritt unter Gelbfärbung der Flüssigkeit die Reaction ein und eine reichliche Menge gelben Oeles setzt sich zu Boden. Selbst bei langem Stehen in einer Kältemischung konnte dasselbe nicht zum Erstarren gebracht werden. Nach 24 Stunden wurde das Oel von der

Flüssigkeit getrennt, in Aether gelöst, getrocknet und der Aether abdestillirt. Das zurückbleibende Oel ist gelblich gefärbt, hat einen schwachen, angenehmen, an Mandelmilch erinnernden Geruch, ganz verschieden von dem des Chlorbenzaldehydes, lässt sich längere Zeit ohne Zersetzung zum Sieden erhitzen, reducirt ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung, lässt sich aber nur äusserst schwer und unvollständig durch Silberoxyd in die zugehörige Säure verwandeln, wie er sich überhaupt im Gegensatze zum Chlorbenzaldehyd durch grosse Beständigkeit gegen Oxydationsmittel auszeichnet: In dünner Schichte konnte der Aldehyd 3 Monate lang der Lufteinwirkung ausgesetzt werden; er blieb unverändert, ein dickliches Oel. Durch alkalisches Permanganat wird er zu Chlorbenzoësäure oxydirt.

0·3506 gr. Chlormethylzimmtaldehyd gaben 0·2775 gr. Ag Cl.

Berechnet für $C_{10} H_9 Cl O$	gefunden
19·62 pCt.	19.52 pCt.

Die **Phenylhydrazinverbindung** des m-Chlor-α-methylzimmtaldehydes wurde in folgender Weise hergestellt: 0·9 gr. Aldehyd und 5·02 gr. Phenylhydrazin wurden in 50 CC. Alkohol gelöst, die Lösung einige Minuten erwärmt und hierauf mit 50 CC. Wasser verdünnt. Beim ruhigen Erkalten setzt sie Kryställchen von satt cadmiumgelber Farbe ab, die mehrmals umkrystallisirt, unter dem Mikroskope betrachtet, das Aussehen von Prismen und rhombischen Tafeln zeigen und bei 112° C. schmelzen. Durch Einwirkung des Sonnenlichtes werden sie unter Zersetzung rothbraun gefärbt.

0·1610 gr. m-Chlor-α-methylzimmtaldehyd-Phenylhydrazon gaben 15·5 CC N bei 20.8° C. und 717 mm.

Berechnet	gefunden
10·37 pCt. N	10.38 pCt.

Reduction des m-Chlor-α-methylzimmtaldehyds.

Anfangs wurde die Reduction in genau derselben Weise ausgeführt, in welcher W. v. Miller und Kinkelin den m-Nitro-α-methylzimmtaldehyd reducirt hatten.

15 gr. m-Chlor-α-methylzimmtaldehyd,
100 CC. Alkohol,
50 CC. concentrirte Salzsäure,
30 gr. Zinn

wurden in einem Kölbchen gemischt und die Reaction durch mehrstündiges Erwärmen am Rückflusskühler unterstützt. Nachträglich wurden zur Lösung des Zinnes noch 10 CC. Salzsäure und zur Lösung des ausfallenden Oeles von Zeit zu Zeit einige Gramm Alkohol zugesetzt. Bald färbt sich das Gemenge dunkelgelb bis rothbraun, harzige Körper scheiden sich aus. Nach 6 bis 8 Stunden wurde der Alkohol am Wasserbade verjagt und der Rückstand mit Wasserdampf behandelt. Das übergehende Oel wurde in Aether gelöst, mit Bisulfit geschüttelt und nach dem Trocknen der Aether abdestillirt. Es blieb ein bräunlich gefärbtes Oel in geringer Ausbeute zurück, der grösste Theil des Aldehydes war in Harz übergegangen. Das gewonnene Oel lässt sich mit Wasserdampf farblos übertreiben, destillirt unter theilweiser Zersetzung ohne constanten Siedepunkt und hat einen charakteristischen, angenehm süsslichen und zugleich blumenartigen Geruch.

Mannigfache Modificationen des angegebenen Verfahrens wurden versucht, um die Ausbeute zu vermehren; es wurde durch längere und kürzere Zeit erwärmt, theilweise am Wasserbade, theils am freien Feuer; die Menge der Salzsäure wurde abgeändert, das Zinn bei zwei Versuchen durch Zink ersetzt — alles vergebens — die Ausbeute an Oel blieb eine äusserst geringe, während die Vorräthe an gebildetem Harze sich gleichzeitig in bedeutendem Maasse anreicherten.

Etwas bessere Ausbeuten wurden erhalten bei Anwendung von Zinkstaub und Eisessig als Reductionsmittel. 15 gr. Aldehyd wurde in 75 gr. Eisessig gelöst und partienweise 15 gr. Zinkstaub zugesetzt. Die Masse erwärmt sich und setzt so viel Zinkacetat ab, dass die vollständige Auflösung des zugesetzten Zinkstaubes verhindert wurde. Um dennoch die Reaction möglichst vollständig durchzuführen, wurden noch 20 gr. Eisessig hinzugefügt und 1 bis 2 Stunden auf der Asbestplatte mässig erwärmt, wobei die Masse sich schwärzlich-braun färbt. Durch Eingiessen derselben in eine grössere Menge kalten Wassers wurde ein harziges Oel erhalten, aus dem durch Wasserdampf wieder der bei der Reduction mit

Zinn und Salzsäure erwähnte Körper gemengt mit Aldehyd, sich gewinnen liess. Bei weiterer Behandlung der Harzmasse mit Wasserdampf bei höherer Temperatur ging ein fettiges, geruchloses Oel von der Consistenz einer weichen Butter über, das — vielleicht ein pinakonartiger Körper — nicht näher untersucht wurde.

Vier Reductionsversuche der gleichen Art, welche unter Anbringung kleiner Abänderungen in der Concentration der Lösung und in der Zeitdauer der Erwärmung durchgeführt wurden, führten zu wesentlich dem gleichen Resultate.

Untersuchungen über den quantitativen Verlauf der Reaction ergaben, dass der bei der Auflösung des Zinkes gebildete Wasserstoff grösstentheils zur Harzbildung verbraucht wird.

Die bei den verschiedenen Reductionsversuchen gewonnenen Oelmengen wurden vereinigt, in concentrirter, ätherischer Lösung nochmals andauernd und heftig mit Bisulfit geschüttelt, abermals mit Wasserdampf destillirt, in Aether aufgenommen und getrocknet.

0·5 gr. des gereinigten Oeles wurden vorsichtig mit einer Lösung von Brom in Chloroform titrirt. Durch Rechnung ergab sich, dass 0·45 gr. Brom addirt wurden, statt 0.48 gr.

Um ein einheitliches Product zu erhalten, wurde der Rest des Reductionsproductes mit Natriumamalgam in verdünnt alkoholischer Lösung reducirt. Ungefähr die berechnete Menge des Amalgams zerfloss ohne Gasentwicklung; ein Ueberschuss desselben rief Wasserstoffentbindung hervor. Nach dem Abdestilliren des Aethylalkohols wurde das Reductionsproduct mit Wasserdampf übergetrieben und nach dem Trocknen destillirt. Bei der geringen Menge von Substanz konnte keine bestimmte Fraction isolirt werden, die Hauptmenge ging zwischen 260—300° C. über.

0·2092 gr. Substanz gaben 0·1188 gr. H_2O und 0·4918 gr. CO_2.

	Berechnet für Chlormethylhydrinden	Berechnet für Chlormethylhydrozimmtalkohol	Gefunden
C	72·1	65·05	64·15
H	6·60	7·00	6·31.

Das Resultat der Analyse spricht für m-Chor-α-methylhydrozimmtalkohol und nicht für das gewünschte Indenderivat. Auch der Vergleich meiner Reductionsproducte mit dem später aus der Amidobase nach SANDMAYERS Reaction gewonnenen α-Clormethylinden[1]) ergab unzweifelhaft, dass dieser Körper sich nicht gebildet hatte.

Versuche, den m-Chlor-α-methylhydrozimmtalkohol durch Condensationsmittel zur Ringschliessung zu bringen, blieben erfolglos. Der Alkohol war zum Theil zerstört, zum Theil unverändert.

Während der Ausführung der soeben beschriebenen Arbeit wurde der von Th. GÖRING durch Condensation von bromirter Hydrozimmtsäure erhaltene Körper als Bromhydrindon erkannt.[2]) Derselbe war aus einem Gemische von m-Brom- und p-Brom-Hydrozimmtsäure hergestellt worden und es war noch nicht mit Sicherheit festgestellt, welche von beiden Säuren zu seiner Entstehung Veranlassung gegeben hatte. Die Oxydation liefert darüber keinen Aufschluss und meine Erfahrungen in der Aldehydreihe sprachen gerade nicht zu Gunsten der Metasäure. Ein directer Beweis dafür, dass die Besetzung der Metastellung durch ein Halogenatom bei Säuren die Ringschliessung begünstigt, wurde daher nothwendig, und dies gab mir Veranlassung, die m-Chlorhydrozimmtsäure darzustellen und der Condensation zu unterwerfen. Thatsächlich und wider Erwarten erhielt ich dabei in guter Ausbeute α-Chlorhydrindon, dessen Eigenschaften völlig mit denen des Bromhydrindons übereinstimmten, so dass offenbar bei den Condensationen der Säuren zu Indenderivaten andere Bedingungen obwalten müssen, als bei den Condensationen der Aldehyde.

Um weitere Beweise für die Richtigkeit der erkannten Thatsachen zu erbringen, wurde die m-Chlor-α-methylzimmtsäure und die m-Chlor-α-methylhydrozimmtsäure hergestellt und der Condensation mit concentrirter Schwefelsäure unter-

---

[1]) Ber. d. Deutschen chem. Gesellschaft **22**, 1835.

[2]) W. v. MILLER u. G. ROHDE Ber. XXII, 1830.

worfen, wobei sich ergab, dass erstere Säure in geringer Ausbeute einen mit Wasserdampf flüchtigen Körper liefert, der aller Wahrscheinlichkeit nach ein Indon ist, letztere sich aber leicht in a-Chlor-α-methylhydrindon überführen lässt.

Um endlich den Einfluss anderer Metasubstituenten kennen zu lernen, wurden noch die folgenden Säuren dargestellt und mit denselben Condensationsversuche durchgeführt: m-Nitrozimmtsäure, m-Amidozimmtsäure, m-Amidohydrozimmtsäure, m-Cumarsäure, m-Hydrocumarsäure, die sich aber nicht zu Indenderivaten condensiren liessen.

m-Chlorzimmtsäure.

Da der m-Chlorbenzaldehyd durch die oben beschriebene Methode ein leicht in grösseren Mengen zugänglicher Körper geworden war, so wurde dieser als Ausgangspunkt für die Darstellung der Chlorzimmtsäure gewählt.

100 gr. m-Chlorbenzaldehyd,
62 gr. Natriumacetat,
150 gr. Essigsäureanhydrid

wurden in einem Rundkolben im Schwefelsäurebade durch 6—7 Stunden auf 145—155° C. erhitzt und darauf in Wasser gegossen. Sofort scheidet sich die Säure in Form einer gelblich-weissen, krümmeligen Masse ab, die von unverändertem Chlorbenzaldehyd durch Wasserdampf befreit werden kann. Nach dem Absaugen der freien, verdünnten Essigsäure wurde die Masse in Sodalösung gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure wieder ausgefällt. Die Ausbeute an gereinigter Säure, welche die von GABRIEL und HERZBERG [1]) angegebenen Eigenschaften zeigt, beträgt 70—80 Procent.

m-Chlorhydrozimmtsäure.

Abweichend von GABRIEL und HERZBERG [2]) wurde die m-Chlorhydrozimmtsäure durch Reduction mit Natriumamalgam hergestellt.

---

[1]) Ber. d. Deutschen chem. Ges. 16, 2038.
[2]) Ber. d. Deutschen chem. Ges. 16, 2039.

100 Th. m-Chlorzimmtsäure,
2000 Th. dest. Wasser,
650—700 Th. 4proc. Natriumamalgam

werden in einer grossen Flasche so lange geschüttelt, bis eine ganz geringe Gasentbindung aus dem zerflossenen Natriumamalgam bemerkbar wird. 1—2 Stunden genügen zur Reduction. Durch Ausfällen der Säure wird dieselbe in vorzüglicher Ausbeute gewonnen, nur zeigt sie einen zu niedrigen Schmelzpunkt (73° C.). Eine Probe derselben wurde fractionirt destillirt. Der Hauptantheil geht bei 295° C. über, und zwar in Form farbloser Tröpfchen, die alsbald zu einer krystallinischen, bei 73—74° C. schmelzenden Masse erstarren. Durch Umkrystallisiren aus Petroläther konnte endlich der Schmelzpunkt auf die richtige Höhe gebracht werden.

Condensation der m-Chlorhydrozimmtsäure.

Während m-Chlorzimmtsäure, wie einige Versuche ergeben hatten, kein Indenderivat liefert, zeigte gleich ein Vorversuch, dass m-Chlorhydrozimmtsäure zur Indenbildung befähigt ist.

4 gr. m-Chlorhydrozimmtsäure wurden in 85 gr. concentrirter Schwefelsäure von 150° C. eingetragen und die Mischung zur schnelleren Kühlung in eine Porzellanschale eingegossen. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser verdünnt und Wasserdampf eingeleitet. Gleichzeitig mit dem Wasserdampf condensirt sich der neue Körper in Form von weissen Nädelchen zu Flocken zusammengeballt. Nachdem ich mich überzeugt hatte, dass wirklich Chlorhydrindon vorlag, handelte es sich darum, dasselbe in grösserem Massstabe darzustellen. Nach zahlreichen Versuchen fand ich, dass der folgende Weg am besten zum Ziele führt:

10 gr. m-Chlorhydrozimmtsäure werden in 160 gr. concentrirte Schwefelsäure eingetragen und nach heftigem Umrühren die ganze Masse in eine in kaltes Wasser tauchende flache Bleipfanne geschüttet. Die schnelle Kühlung der Schwefelsäure ist deshalb nothwendig, weil andauerndes Erhalten einer so hohen Temperatur einen Theil des gebildeten

Chlorhydrindons wieder zerstören würde. Man verdünnt nun mit Wasser, schüttelt nach dem Erkalten mit Aether aus, wäscht die Lösung nochmals mit Sodalauge und verjagt den Aether.

a-Chlorhydrindon.

Das so gewonnene Rohproduct, 55 bis 60 pCt. der theoretischen Menge, (es wurden mehr als 100 gr. davon dargestellt) bildet einen braungelben, krystallinischen Kuchen. Durch Destillation mit Wasserdampf und Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol kann derselbe weiter gereinigt werden. Aus Alkohol erhält man den Körper in Form von kleinen Nadeln, die in Wasser sehr schwer, leicht dagegen in Alkohol, Aether, Aceton, Benzol, Eisessig und conc. Schwefelsäure löslich sind, in letzterer mit characteristisch braungelber Farbe.

Der Schmelzpunkt der mehrmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisirten Substanz blieb constant auf 95° C.; sie destillirt unzersetzt bei 274° C. (uncorr.). Sie sublimirt leicht in schönen, blendend weissen Nädelchen und hat einen eigenthümlichen, an Pfeffermünz erinnernden Geruch, welcher beim Erhitzen der mit Wasser gemengten Substanz besonders charakteristisch auftritt.

0·2055 gr. der über Schwefelsäure getrockneten Kryställchen gaben verbrannt 0·0871 gr. H_2O und 0.4891 gr. CO_2.

0·3554 gr. gaben 0·3016 gr. Ag Cl.

	Berechnet für C_9H_7ClO	gefunden Chlorhydrindon
C	64·86	64·90
H	4·21	4·72
Cl	21·31	21·01

Herr Dr. N. v. KLOBUKOW hatte die Güte, das Molekulargewicht des Chlorhydrindons nach der Raoult'schen Methode zu bestimmen. Die von ihm gefundenen Werthe finden sich in folgender Tabelle:

Kryoskopisches Verhalten der Lösungen von Chlorhydrindon = ($C_9 H_7 Cl O$ = 166·5) in Eisessig.

Der Gefrierpunkt des verwendeten Eisessigs lag bei 16·05° C.

Nr.	G % Gehalt	E Erniedrigung	G/E	Mol. Gew. 39 × G/E	Bemerkungen
1	0·5209	0.119	4·38	171·22	Das kryoskopische Verhalten der zuletzt untersuchten Lösung änderte sich beim Stehen nicht.
2	1·5179	0·336	4·52	176·28	
3	2·5487	0·556	4·58	178·62	
4	3·6688	0·779	4·71	183·69	
5	5·9128	1·216	4·88	190·32	

Demnach wird von Chlorhydrindon in Eisessig eine Molekular-Erniedrigung entsprechend der einfachen Formel hervorgebracht.

Chlorhydrindon-Phenylhydrazin.

Wird Chlorhydrindon mit der berechneten Menge von salzsaurem Phenylhydrazin unter Zusatz von essigsaurem Natron erwärmt, so fällt nach dem Erkalten die neue Verbindung in prächtigen, sternförmig gruppirten, farblosen Nädelchen von Bergkrystall-Glanz aus, die, dem Lichte ausgesetzt, sich bald scharlachroth färben. Um die Substanz rein zu erhalten muss bei möglichstem Lichtabschluss gearbeitet und im Finsteren getrocknet werden. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol wurde der Schmelzpunkt bei 138 bis 139° C. gefunden.

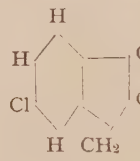
0·1323 gr. Substanz gaben 13·6 CC N bei 23° C. und 723 mm.

Berechnet für $C_9 H_7 Cl = N_2 HC_6 H_5$	gefunden
10·95	11.08.

Oxydation von a-Chlorhydrindon.

Um den Verlauf der Oxydation vorläufig kennen zu lernen, wurde eine geringe Menge Chlorhydrindon mit verdünnter Salpetersäure am Wasserbade behandelt und zur Trockne eingedampft. Die zurückbleibende Masse destillirte zwischen Uhrgläsern in durchsichtigen Tropfen, die nach dem

Erkalten berührt, sofort erstarrten und hierauf den Schmelzpunkt 96° C. zeigten. In Wasser lösten sich dieselben beim Erwärmen, die Lösung hatte die Eigenschaften einer Säure und hinterliess einen Rückstand vom Schmelzpunkte 149° C., der mit Resorcin und Schwefelsäure in schöner Weise die Fluoresceïnreaction gab und sich als chlorhaltig erwies. Durch diesen Vorversuch war in ziemlich unzweideutiger Weise die Bildung von a-Chlorphtalsäure (Sch.: 148° C. Anhydrid: 96° C,) nachgewiesen, woraus sich weiter ergibt,

dass dem Chlorhydrindon die Formel  zukommt

und die Ringschliessung in die Parastellung zum Chloratom erfolgt.

Um eine grössere Menge der Chlorphtalsäure analysenrein zu bekommen, wurden 4 gr. Chlorhydrindon mit 17 CC. conc. Salpetersäure (etwa das dreifache der theoretischen Menge) und 34 CC. Wasser eingedampft. Bald tritt lebhafte Entwickelung von braunen Dämpfen ein, es bildet sich ein braungelbes Harz, das auf der Oberfläche schwimmt; mit zunehmender Concentration verschwindet dieses und es bleibt ein gelber, fadenziehender Syrup zurück, der nach längerem Erwärmen am Wasserbade krystallinisch erstarrt. Er ist in Alkohol, Aether, Wasser leicht löslich. Um Bestandtheile zu entfernen, die keinen Säure-Charakter besitzen, wurde die wässerige Lösung mit Soda übersättigt, mit Aether mehrmals ausgeschüttelt, angesäuert und die freie Chlorphtalsäure mit Aether extrahirt, Der Aether hinterliess einen Syrup, der nach einiger Mühe zum Erstarren gebracht werden konnte. Durch Benzol, sowie Chloroform konnte ein Theil der schmierigen Masse in Lösung gebracht werden, wodurch der zurückbleibende Theil etwas reiner wurde. Immerhin erwies sich die Reinigung als unvollständig; auch die Ueberführung in Salze führte nicht zum Ziele.

Besseren Erfolg hatte ich bei einer zweiten Oxydation:

4 gr. Chlorhydrindon wurden diesmal mit 15 gr. HNO_3 und 45 gr. H_2O am Wasserbade erwärmt und der Ueberschuss an Salpetersäure vertrieben; die stärkere Verdünnung wirkt vortheilhaft und man erhält sogleich eine gelblich-weisse, krystallinische Masse, die nach wiederholter Extraction mit Chloroform etwa $^1/_2$ gr. einer weissen, unlöslichen Säure vom Schmelzpunkt 176 – 179° C. zurückliess. Dieselbe gab ein Sublimat vom Schmelzpunkt 76—80° C. und wurde wegen ihrer geringen Menge nicht näher untersucht. — Die Chloroform-Auszüge wurden vorsichtig eingedunstet, die dabei sich abscheidende krystallinische Masse von dem Reste der Lösung getrennt und mehrmals mit Chloroform gewaschen. Die so gewonnene Säure hatte den Schmelzpunkt 130° C., gab aber durch Sublimation, Behandeln mit Wasser und Chloroform eine Säure, die, obgleich der Schmelzpunkt des Anhydrides (94° C.) noch nicht ganz die richtige Höhe erreicht hatte, doch analysenrein war, wie eine alkalimetrische Probe und die darauffolgende Analyse erwiesen. 0·5111 gr. Substanz brauchten zur Neutralisation 21·4 CC alkoholische Natronlauge (0·1187 Normal-Atomg.) berechnet: 21·6 CC (Indicator: Phenolphtaleïn).

Das Chlor wurde durch Glühen mit Aetzkalk und nach der volumetrischen Methode von GAY-LUSSAC bestimmt. 0·2851 gr. brauchten 14·2 CC einer 0·0988 Normal-Silberlösung.

0·1983 gr. Substanz gaben 0·0476 gr. H_2O und 0.3485 gr. CO_2.

Berechnet für $C_8H_5O_4Cl$		gefunden
C	47·91	47·93
H	2·50	2·66
CC	17.70	17·47

Die Substanz war demnach reine a-Chlorphtalsäure.

Salze der a-Chlorphtalsäure.

Die verdünnte Lösung (1 : 35) des neutralen Natronsalzes wurde mit verschiedenen Metallsalz-Lösungen versetzt und es wurden dabei ausser den schon bekannten Reactionen (z. B. die Bildung eines häutigen Barytsalzes) folgende Reactionen beobachtet:

$CaCl_2$ gibt in der Kälte keinen Niederschlag, beim Kochen eine dicke, krystallinische Fällung, die auch bei starker Verdünnung in der Kälte und Wärme schwer löslich ist.

$Zn(NO_3)_2$ gibt in der Kälte keinen Niederschlag, beim Kochen entsteht ein dicker, weisser Niederschlag[1], der der Flüssigkeit das Aussehen einer Gallerte ertheilt, so dass die ganze Masse plötzlich in's Stocken geräth; nach dem Erkalten löst sich der Niederschlag fast vollständig.

$CdCl_2$ verhält sich ähnlich dem $Zn(NO_3)_2$, nur weniger ausgesprochen.

$Hg(NO_3)_2$ dicker Niederschlag in der Hitze und Kälte.

$Hg_2(NO_3)_2$ ebenso.

$CuSO_4$ beim Kochen grünlich-blauer, amorpher Niederschlag.

Die Vermuthung, es könnte eine Cl-Phenylglyoxylsäure der rohen Chlorphtalsäure als Verunreinigung beigemengt sein, brachte mich auf den Gedanken, jene mit Phenylhydrazin zu entfernen. Eine Probe der Säure[1]) wurde mit FISCHER'S Reagens versetzt, wobei sogleich ein dicker, weisser Niederschlag ausfiel, der beim Kochen in Lösung ging und nach dem Erkalten sich in Form von federförmig gruppirten Nadeln wieder absetzte. Die weitere Untersuchung ergab, dass auch die reine a-Chlorphtalsäure, ebenso a-Bromphtalsäure derartige Niederschläge erzeugen. Die neue Verbindung zersetzt sich leicht (unter Lösung) mit verdünnter Schwefelsäure, wobei Chlorphtalsäure wieder frei wird; letztere lässt sich mit Aether extrahiren und ist, obgleich etwas gefärbt, so rein, dass daraus durch Sublimation sofort das Anhydrid vom richtigen Schmelzpunkt gewonnen werden kann.

Nach diesem Verhalten ist wohl anzunehmen, dass die Verbindung ein schwer lösliches Salz der Chlorphtalsäure sei, wofür auch der Schmelzpunkt derselben (148° C.; über 150° C. tritt Zersetzung ein) spricht.

---

[1]) Besser noch des Na-Salzes, beide in wässeriger Lösung.

0·1321 gr. der über Schwefelsäure getrockneten Substanz gaben 16·0 CC. N bei 712^{m} und 20^{0} C.

N	Berechnet für	Gefunden
$\left(Cl\,C_6H_3 \begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix} (H_2N\text{-}NHC_6H_5)_2 \right)$	13·46	13·02
für $\left(Cl\,C_6H_3(COOH)_2 \begin{matrix} NH_2\ NH \\ \vert \\ C_6H_5 \end{matrix} \right)$	9·09	—
für $C_6H_3\,Cl\,C_2O_2N \cdot NHC_6H_5$	10·3	—

m-Chlor-α-methylzimmtsäure.

Nachdem Versuche ergeben hatten, dass die Oxydation des m-Chlor-α-methylzimmtaldehydes zur zugehörigen Säure mit bedeutenden Schwierigkeiten verbunden ist, wurde vorgezogen, dieselbe nach der PERKIN'schen Reaction herzustellen.

25 gr. m-Chlorbenzaldehyd, 17·1 gr. propionsaures Natron und 46.4 gr. Propionsäure-Anhydrid wurden 2 Tage hindurch auf 150—170^{0} C. erwärmt. Nach dem Abscheiden der Säure mit viel Wasser wurde der überschüssige Aldehyd mit Wasserdampf abgetrieben, erstere in Sodalauge aufgenommen und daraus wieder ausgefällt. Die Säure ist in Benzol, Aether, Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform leicht löslich, wenig in heissem Wasser, woraus sie beim Erkalten ausfällt. Die schönsten Krystalle, prächtige, dicke, farblose Prismen erhält man aus Chloroform bei langsamer Verdunstung desselben.

0·2122 gr. der zerriebenen Krystalle (Sch. = 106^{0} C.) gaben 0·4751 gr. CO_2 und 0.777 gr. H_2O.

0·2732 gr. brauchten 14·3 CC. Silberlösung.

	Berechnet für $Cl\,C_6H_4\,CH - C\cdot CH_3 \cdot COOH$	gefunden
C	61·07	61.00
H	4·57	4·07
Cl	18·13	18·04

Wenn man m-Chlor-α-methylzimmtsäure in kleinen Portionen in concentrirte Schwefelsäure von 150—160° C. einträgt und sogleich kühlt, so erhält man in ganz geringer Menge ein mit Wasserdampf leicht flüchtiges Oel, dessen Dampf die Augen und Athmungsorgane stark angreift und einen eigenthümlichen, pfeffermünzartigen Geruch besitzt. Nach längerem Aufbewahren über Schwefelsäure erstarrt dasselbe krystallinisch.[1]) Wegen der geringen Menge des entstandenen Produktes wurde die weitere Untersuchung vorläufig aufgeschoben.

Salze der m-Chlor-α-methylzimmtsäure.

Das Natronsalz ist in Wasser sehr leicht löslich und hinterbleibt nach dem Verdampfen desselben in unreinen, flechtenartigen Krystallen, die bald verwittern.

Das Barytsalz ist in viel heissem Wasser löslich und fällt daraus beim Erkalten in perlmutterglänzenden Schüppchen. Dieselben sind wasserfrei:

0·1481 gr. des Salzes lieferten 0·0648 gr. $BaSO_4$.
Berechnet 0·0654 gr. $BaSO_4$.

Die Lösung des Natronsalzes (1:30) zeigt folgende Reactionen:

Mit $CuCl_2$ hellblaugrüner, flockiger Niederschlag.

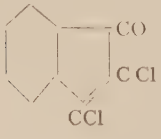
Mit $CaCl_2$ Niederschlag, derselbe ist beim Kochen löslich und fällt beim Erkalten in krystallischen Schuppen.

Mit $Pb(NO_3)_2$ weisser, unlöslicher Niederschlag.

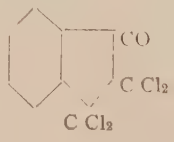
Mit $CdCl_2$ weisser Niederschlag, beim Kochen etwas löslich.

---

[1]) Interessant ist der Vergleich dieses und des in der Folge beschriebenen Indenkörpers mit den von ZINCKE beschriebenen Körpern:



und



Ber. **20** 1266 u. ff.

m-Chlor-α-methylhydrozimmtsäure.

10 gr. Chlorzimmtsäure wurde mit der berechneten Menge Natriumamalgam und Wasser bis zur schwachen Gasentwicklung geschüttelt. Die freie Säure wurde daraus mit verdünnter Schwefelsäure gefällt. Sie hinterbleibt in Form eines gelblich gefarbten Oeles, das nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mit Chlorcalcium durch Destillation gereinigt werden kann. Die Säure ging zwischen 292—310° C. über, die Hauptmenge aber zwischen 292—296° C.

0·1721 gr. dieses Destillates gaben 0·3804 CO_2 und 0·0862 gr. H_2O.
0·2134 gr. gaben 0·1532 gr. Ag Cl.

	Berechnet für $C_{10}H_{11}ClO_2$	gefunden
C	60·45	60·27
H	5·54	5·55
Cl	17·96	17.86.

Salze.

Das Natronsalz wurde durch genaue Neutralisation der m-Chlor-α-methylhydrozimmtsäure erhalten; es hinterbleibt nach dem Verdampfen des Wassers als schwer krystallisirbare, gallertige Masse.

Die wässerige Lösung desselben verhält sich gegen Metallsalze folgendermassen:

Chlorbaryum wird weiss gefällt. Der Niederschlag löst sich beim Kochen und fällt beim Erkalten wieder krystallinisch aus.

Chlorcalcium fällt flockig; der Niederschlag ist in heissem Wasser löslich.

Kupfervitriol fällt amorph, grünblau. Der Niederschlag ballt sich beim Kochen zusammen.

$AgNO_3$ Niederschlag ballt sich beim Kochen zusammen, ist in heissem Wasser sehr wenig löslich.

Condensation der m-Chlor-α-methylhydrozimmtsäure.

Chlormethylhydrindon.

1 gr. Chlor-α-methylhydrozimmtsäure wurde in 15 gr. conc. Schwefelsäure von 150—170° C. eingetragen und nach gehörigem Umschütteln der Masse schnell gekühlt. Man erhielt eine dunkelbraunrothe Flüssigkeit mit grüner Fluorescenz, die nach dem Verdünnen mit Wasser sogleich den charakteristischen, den meisten Indonkörpern zukommenden Geruch in auffallender Weise zu erkennen gab. Durch Wasserdampfdestillation wurde ein farbloses Oel in guter Ausbeute erhalten, das sich als ziemlich reines Chlormethylhydrindon erwies. Aus 7 gr. Säure erhielt ich 4 gr. Chlormethylhydrindon.

Bei der Destillation des Oeles stieg das Thermometer von 250° C. auf 270° C. Weitaus das Meiste ging bei 265° bis 268° C. über. Diese Fraction wurde auch zur Analyse verwendet.

Chlormethylhydrindon ist ein farbloses Oel von eigenthümlich mentholartigem, scharfem Geruch, in Wasser sehr schwer, dagegen leicht in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln löslich.

0·1856 gr. Substanz gaben bei der Verbrennung 0·4526 gr. CO_2 und 0·0886 gr. H_2O.

0·3201 gr. brauchten 17·75 CC. einer 0·0987 Normal-Silberlösung.

	Berechnet für $C_{10}H_9ClO$	gefunden
C	66·47	66·50
H	4·98	5·29
Cl	19·66	19·62.

Condensationsversuche mit anderen, metasubstituirten Zimmtsäuren und Hydrozimmtsäuren.

1. m-Nitrozimmtsäure

wurde nach der PERKIN'schen Synthese aus m-Nitrobenzaldehyd dargestellt, nach welchem Vorgange sie schon früher von SCHIFF [1]) erhalten worden war. Durch Umkrystallisiren der Rohsäure wurden hellgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 197° C. erhalten.

0·5 gr. m-Nitrozimmtsäure wurde in der zehnfachen Menge englischer Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur gelöst; sie löst sich darin mit gelber Farbe. Nach 3 Stunden wurde die Lösung in Wasser gegossen und Wasserdampf eingeleitet. Es war keine Spur einer mit Wasserdampf flüchtigen Substanz gebildet worden.

0·5 gr. der Säure wurden bei 120° C. in die zehnfache Menge concentrirte Schwefelsäure eingetragen und bei dieser Temperatur längere Zeit digerirt. Auf Zusatz von Wasser fiel die unveränderte Nitrozimmtsäure als grauweisses Pulver; durch Wasserdampf liess sich nichts übertreiben.

Auch durch Eintragen von m-Nitrozimmtsäure in conc. Schwefelsäure bei höherer Temperatur und sofortiger Kühlung wurde kein Indon gebildet.

2. Amidozimmtsäure

wurde aus der Nitrozimmtsäure durch Reduction mit Zinn und Salzsäure gewonnen. Sie lässt sich auf diese Weise ganz glatt darstellen und kann nach dem Ausfällen des Zinnes in schönen Kryställchen erhalten werden.

0·5 gr. der Amidozimmtsäure (Sch. 180° C.) in 5 gr. conc. Schwefelsäure eingetragen, lösten sich darin unter Erwärmung (Salzbildung). Nach 5 St. wurde mit Wasser verdünnt, mit Natronlauge übersättigt und Wasserdampf eingeleitet; das Destillat enthält keine Spur eines Indenderivates.

---

[1]) Berichte der Deutschen Chem. Ges. II 1782.

0·5 gr. der Säure wurden in 5 gr. H_2SO_4 bei 150° C. eingetragen und damit eine Zeit lang stehen gelassen. Die Masse färbt sichrothbraun, Wasserdampf führt aus der alkalischen Lösung nichts in die Vorlage über.

0·5 gr. der Säure wurden mit 5 gr. Schwefelsäure bis 200° C. erhitzt; unter Schwärzung der Flüssigkeit entwickelt sich SO_2 und CO_2. Auch in diesem Falle entstand kein Indon.

3. m-Amidohydrozimmtsäure.

Abweichend von GABRIEL und STEUDEMANN[1]), welche die m-Amidohydrozimmtsäure aus m-Nitrohydrozimmtsäure durch Reduction mit Sn und H Cl gewonnen hatten, wurde dieselbe durch Reduction der Amidozimmtsäure mit Natriumamalgam hergestellt.

10 gr. Amidozimmtsäure wurden mit der 20- bis 30-fachen Menge Wasser und 300 gr. 4 proc. Natriumamalgams unter häufigem Umschütteln digerirt und der Ueberschuss an Alkali von Zeit zu Zeit neutralisirt. Nachdem sich das Natrium gelöst hatte, wurde mit Essigsäure angesäuert und die weinrothe Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Aethers blieb eine dunkel gefärbte, syrupöse Masse zurück, die auch nach tagelangem Stehen neben Schwefelsäure nicht erstarren wollte. Zweckmässiger fand ich es, die alkalische Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure zu neutralisiren, mit Aether auszuschütteln, nochmals etwas Schwefelsäure zuzusetzen und wieder auszuschütteln; nach 3- bis 4maliger Wiederholung dieses Vorganges hat man den grössten Theil der Amidohydrozimmtsäure in ziemlich reiner Form (frei von Essigsäure) in ätherischer Lösung. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibt eine gelblich gefärbte Masse mit grosser Neigung zu erstarren; durch Reiben mit einem Glasstabe wird dieselbe fest. Nach dem Vorgange von GABRIEL wurde nun die ganze Masse mit conc. Salzsäure behandelt und das schwer lösliche Chlorhydrat, das sich aus dunkelrother Mutterlauge abscheidet, nach dem Absaugen

[1]) Berichte der Deutschen Chem. Ges. **15** 846.

derselben mit conc. Salzsäure nachgewaschen. Man erhält dadurch röthlich weisse Kryställchen, die nach dem Trocknen und Wägen mit der berechneten Menge conc. Natronlauge von bekanntem Gehalt zersetzt werden, wodurch die freie Amidosäure als gelblich gefärbtes Oel abgeschieden wird. Diese ist in Wasser sehr leicht löslich, hinterbleibt aus ätherischer Lösung wieder als Syrup, in gleicher Form aus Alkohol. Als bestes Reinigungsmittel wurde Benzol erkannt. Man erhält aus Benzol die Amidohydrozimmtsäure in Form weisser Nadeln, vom Schmelzpunkt 93° C.

Die auf diese Weise gewonnene m-Amidohydrozimmtsäure wurde nun ähnlichen Condensationsversuchen, wie sie bei der Amidozimmtsäure beschrieben sind, unterworfen, ohne dass ein Indenderivat gewonnen worden wäre; sie wurde in conc. Schwefelsäure von 150, 200, 250, 300° C. eingetragen, längere Zeit erhitzt, sofort gekühlt — alles ohne Erfolg.

Erhitzen mit Chlorzink, Zinntetrachlorid, Phosphorsäureanhydrid führten nicht zum Ziele. Es wurde in keinem Falle aus der alkalischen Flüssigkeit ein Dampfdestillat erhalten.

4. u. 5. Cumarsäure und m-Hydrocumarsäure.

Die m-Cumarsäure wurde aus der m-Amidozimmtsäure durch Diazotiren derselben und Eintragen der Diazozimmtsäure in heisses Wasser dargestellt und daraus die Hydrozimmtsäure nach dem Vorgange von TIEMANN und LUDWIG [1]) erhalten.

Beide Säuren zeigten die von den genannten Forschern angegebenen Eigenschaften und wurden in ähnlicher Weise, wie oben angeführt, mit conc. Schwefelsäure und anderen Condensationsmitteln behandelt. Die Versuche führten zu gleichem Resultate — es konnte kein Indenderivat isolirt werden.

Die Resultate der vorliegenden Arbeit lassen sich folgendermassen kurz zusammenfassen:

---

[1]) Berichte der Deutschen Chem. Ges. **15** 2050.

1) m-Chlor-α-methylzimmtaldehyd liefert bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure oder mit Zink und Eisessig kein Indenderivat, sondern m-Chlor-α-methylzimmtalkohol.

2) m-Chlorzimmtsäure liefert bei der Condensation mit conc. Schwefelsäure kein Chlorindon.

3) m-Chlorhydrozimmtsäure liefert unter gleichen Umständen in guter Ausbeute a-Chlorhydrindon. Die Ringschliessung erfolgt, wie die Oxydation ergab, mit dem zum Chloratom in der Parastellung stehenden Kohlenstoffatome.

4) m-Chlor-α-methylzimmtsäure gibt bei der Condensation mit conc. Schwefelsäure (bei bestimmter Temperatur) in sehr geringer Menge einen Körper, der wahrscheinlich Chlormethylindon ist.

5) m-Chlor-α-methylhydrozimmtsäure gibt reichliche Menge von m-Cl-β-methylhydrindon.

6) m-Nitrozimmtsäure, m-Amidozimmtsäure, m-Cumarsäure und m-Hydrocumarsäure geben bei gleicher Behandlung keinen mit Wasserdampf flüchtigen Körper.

Die unter 2, 3, 4 und 5 angeführten Resultate geben ein anschauliches Bild von der Richtigkeit der von v. MILLER und ROHDE[1]) ausgesprochenen Regel, dass Reduction der Seitenkette und Besetzung der Metastellung, resp. Vorhandensein eines α-Substituenten die Ringschliessung zu Indenderivaten wesentlich begünstigen.

Warum die Reduction des m-Chlor-α-methylzimmtaldehydes nicht zu einem Indenderivat führt, ist bis jetzt noch nicht entschieden. Wahrscheinlich polymerisirt sich das Chlormethylindon im Entstehungszustande zu harzartigen Körpern; möglicherweise geht bei diesem Aldehyde die Auflösung der doppelten Bindung schwerer von Statten, als bei dem entsprechenden Amidoaldehyde.

Ebensowenig lässt sich nach dem bisherigen Stande unserer Erkenntniss ein sicheres Urtheil darüber abgeben, warum aus m-Amidohydrozimmtsäure und m-Hydrocumarsäure kein Indon erhalten werden konnte, zwei Säuren, die der

[1]) Berichte der Deutschen Chem. Ges. **22** 1831.

Voraussetzung nach für die Indenbildung befähigt sein sollten. Vielleicht sind die vorübergehend sich bildenden Indone besonders unbeständig, zersetzen oder polymerisiren sich leicht zu neuen, mit Wasserdampf nicht flüchtigen Körpern — vielleicht bilden sich nicht flüchtige Sulfosäuren.

Dagegen kann es uns nicht Wunder nehmen, dass die m-Nitrozimmtsäure kein Indon liefert, da die Nitrogruppe den Meta- und nicht den Para-Wasserstoff im Benzolkern reactionsfähig macht, also auf diesen ohne Einfluss ist.

Anhangsweise will ich noch erwähnen, dass ich bei Ausführung der in vorliegender Arbeit angeführten Analysen eine Fehlerquelle bei der Stickstoffbestimmung halogenhaltiger Körper auffand, die, sowie deren Vermeidung ich seinerzeit in FRESENIUS' Zeitschrift für analytische Chemie XXVIII, pag. 58 bis 60, einer Besprechung unterzogen habe.